

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平8-203508**

(43)公開日 平成8年(1996)8月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 M 4/24  
4/26

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

G  
G

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号 **特願平7-11138**

(22)出願日 平成7年(1995)1月27日

(71)出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 小倉 孝夫

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神  
戸電機株式会社内

(72)発明者 小貫 利明

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神  
戸電機株式会社内

(72)発明者 稲村 浩之

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神  
戸電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松本 英俊 (外1名)

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 充放電サイクル寿命が延びるアルカリ蓄電池  
用ペースト式カドミウム負極板を得る。

【構成】  $\text{Ni(OH)}_2$  が添加された活物質ペースト  
を集電体に充填した未化成極板を化成してから完全放電  
を行った後に、さらに過放電させる。過放電により  $\text{Ni(OH)}_2$  を  $\text{NiOOH}$  と  $\text{NiO}_2$  とを含むニッケル化  
合物とし、ニッケル化合物のニッケルの価数を2.2  
～3.4にする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ペースト式活物質にニッケル化合物が添加されてなるアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板において、

前記ニッケル化合物には、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を原料としてニッケルの価数が2.2～3.4になるように電気化学的に生成されたニッケル化合物が含まれていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板。

【請求項2】前記ニッケル化合物は、 $\text{NiOOH}$ 及び $\text{NiO}_2$ の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1に記載のアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板。

【請求項3】前記ニッケル化合物の前記ペースト式活物質に対する含有量が0.05～1.0重量%であることを特徴とする請求項2に記載のアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板。

【請求項4】 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が添加された活物質ペーストを集電体に充填してアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板を製造する方法において、

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ が添加された活物質ペーストを集電体に充填した未化成極板を化成した後に、ニッケルの価数が2.2～3.4になるまで過放電することを特徴とするアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】アルカリ蓄電池に用いるペースト式カドミウム負極板は、ニッケルパンチングメタル等の集電体に活物質ペーストを充填して作る。この種の負極板を用いたアルカリ蓄電池に充放電を繰り返すと、活物質であるカドミウムが凝集して焼結式アルカリ蓄電池に比べて放電容量が低下するという問題があった。そこで、特開平2-189863号公報に示すように活物質ペースト中にカドミウムからなる予備充電物質と共に特定の粒子径を有する水酸化ニッケルを添加することが提案された。活物質ペースト中に水酸化ニッケルを添加するとカドミウムの凝集を抑制することができて、電池に充放電を繰り返しても放電容量が低下するのを防ぐことができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このように特定の粒子径を有する水酸化ニッケルを活物質ペースト中に添加しても、充放電の繰り返しによる放電容量の低下を防ぐには限界があり、焼結体の集電体に活物質を充填する焼結式アルカリ蓄電池に比べると、放電容量

の低下は大きかった。

【0004】本発明の目的は、充放電サイクル寿命の長いアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板を提供することにある。

【0005】本発明の他の目的は、充放電サイクル寿命の長いアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板を容易に製造する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ペースト式活物質にニッケル化合物が添加されてなるアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板を対象にする。本発明では、ニッケル化合物は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を原料としてニッケルの価数が2.2～3.4になるように電気化学的に生成されたニッケル化合物を含むものである。なおここでいう「ペースト式活物質」とは、活物質ペーストを用いて形成する活物質である。具体的には、集電体に活物質ペーストを充填して、該活物質ペーストに熟成、乾燥等を施して形成したものである。また「電気化学的に生成されたもの」とは、電気エネルギーにより化学反応を生じさせて生成したものである。またここでいう「ニッケルの価数」とは、ニッケル化合物を構成する各ニッケル化合物分子のニッケルの原子価の積算値を分子数の数で割った値ある。ニッケルの価数が2.2～3.4のニッケル化合物は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ （ニッケルの価数2.0）と $\text{NiOOH}$ （ニッケルの価数3.0）とが混合状態になったもの、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ （ニッケルの価数2.0）と $\text{NiOOH}$ （ニッケルの価数3.0）と $\text{NiO}_2$ （ニッケルの価数4.0）とが混合状態になったもの、または $\text{NiOOH}$ （ニッケルの価数3.0）と $\text{NiO}_2$ （ニッケルの価数4.0）とが混合状態になったものである。ニッケル化合物が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ （ニッケルの価数2.0）と $\text{NiOOH}$ （ニッケルの価数3.0）とが8:2の分子数の割合で混合状態になっている場合、ニッケル化合物のニッケルの価数は2.2となり、ニッケル化合物が $\text{NiOOH}$ （ニッケルの価数3.0）と $\text{NiO}_2$ （ニッケルの価数4.0）とが6:4の分子数の割合で混合状態になっている場合、ニッケル化合物のニッケルの価数は3.4となると考えられる。ニッケル化合物のニッケルの価数の測定は $\text{KMnO}_4$ の酸化還元滴定により容易に行うことができる。

【0007】ニッケル化合物のペースト式活物質に対する含有量は0.05～1.0重量%とするのが好ましい。含有量が0.05重量%を下回ると充放電サイクル寿命を十分に延ばすことができない。また含有量が1.0重量%を超えると活物質含有量が低下して、電池の放電容量が低下する。

【0008】この種のアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板を簡単に製造するためには、まず、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が添加された活物質ペーストを集電体に充填した未化成極板を化成する。そして、ニッケルの価数が

2. 2～3. 4になるように過放電する。このようにすれば、予めニッケルの価数が2. 2～3. 4のニッケル化合物を製造しておらずに、負極板の製造工程において、所定のニッケル化合物を活物質中に形成できるので、簡単に負極板を製造できる。

## 【0009】

【作用】本発明のように、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を原料としてニッケルの平均価数が2. 2～3. 4になるように電気化学的に生成されたニッケル化合物をペースト式活物質に少量添加と、電池の充放電サイクル寿命を延ばすことができる。この理由は明確には解明されていないが、ニッケルの平均価数が2. 2～3. 4のニッケル化合物は、ニッケルの価数が2. 0のニッケル水酸化物 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ に比べて、比表面積が数倍になること及びアルカリ電解液やカドミウムとの反応形態が異なることが寿命の延長に寄与していると考えられる。

## 【0010】

## 【実施例】

(実施例1) ニッケル化合物のペースト式活物質に対する含有量が異なる本実施例の負極板と従来の負極板とを用いてアルカリ蓄電池を作り、各電池のニッケル化合物の含有量と寿命に達するまでの充放電サイクル数との関係を調べた。

【0011】本実施例の負極板は次のようにして製造した。まず、市販の水酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ ：ニッケルの価数2. 0]をニッケル繊維を編んで作った袋状ニッケル容器に入れた。次にこの袋状ニッケル容器とニッケル板とを、30重量%水酸化カリウム水溶液中に浸漬した。そして、袋状ニッケル容器を電源の正極に接続し、ニッケル板を電源の負極に接続して通電した。通電量は100gあたり5. 8Ahとなる量である。これにより袋状ニッケル容器中の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の一部を $\text{NiOOH}$ (ニッケルの価数3. 0)にし、ニッケルの平均価数が2. 2になるように $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{NiOOH}$ とが混合状態になったニッケル化合物を作り、このニッケル化合物を袋状ニッケル容器から取り出した後に水洗、乾燥した。そしてこのニッケル化合物のペースト式活物質に対する添加量が0～3. 0重量%の範囲で異なるように、ニッケル化合物とナイロン短繊維0. 5重量部と2重量%のポリビニルアルコールのエチレングリコール溶液24重量部と酸化カドミウムとを混練して活物質ペーストを作った。なお混合物の添加量は酸化カドミウムの量を加減することにより調整した。次に活物質ペースト8. 0gをニッケルパンチングメタルからなる集電体に塗布した後に、これを乾燥して未化成負極板を作った。そして未化成負極板を公知の方法で充電してニッケル化合物の含有量が異なる種々の本実施例の負極板を完成した。

【0012】ニッケル化合物の含有量が異なる種々の従来例の負極板は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{NiOOH}$ との混合

状態のニッケル化合物の代りに、市販の平均粒径16μmのニッケル価数2. 0の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用い、その他は実施例と同様にして作った。

【0013】次に、上記各負極板を公知の焼結式ニッケル正極板とをナイロンセパレータを介してそれぞれ巻回して巻回式極板群を作り、この巻回式極板群と30重量%の水酸化カリウムからなる電解液とを組み合わせてAA形の密閉形アルカリ蓄電池を作った。

【0014】そして、各電池に1cmAで90分間充電し10た後に終止電圧1. 0Vまで1cmAで放電する充放電を繰り返して、初期容量の70% (寿命に達するまでの充放電サイクル数) になるまでのサイクル数を測定して、本実施例の負極板を用いた電池及び従来例の負極板を用いた電池のニッケル化合物の添加量と、寿命に達するまでの充放電サイクル数との関係を調べた。図1はその測定結果を示している。本図より従来例の負極板(ニッケルの価数2. 0)を用いると、約600サイクルで電池が寿命に達するのに対して、本実施例の負極板(ニッケルの価数2. 2)を用いると、ニッケル化合物の添加量が0. 05重量%で効果を上げることができ、ニッケル化合物の含有量が0. 5重量%になると約800サイクルまで電池の寿命を延ばせるのが分る。

【0015】(実施例2) 次に、ニッケルの価数が2. 2、2. 8、3. 0、3. 4になるように通電時間を変えて種々のニッケル化合物を作り、その他は上記実施例と同様にしてニッケルの価数が異なる種々の負極板を作り、この負極板をそれぞれ用いて電池を作った。なおニッケル化合物のペースト式活物質に対する添加量は0. 5重量%とした。そして、試験1と同様の充放電を電池30に繰り返して、ニッケルの価数と寿命に達するまでの電池の充放電サイクル数との関係を調べた。図2はニッケルの価数が2. 0の負極板(従来例の負極板)を用いた電池も併せて、その測定結果を示している。本図よりニッケルの価数が2. 0の従来例の負極板を用いると、約600サイクルで電池が寿命に達するのに対して、ニッケルの価数が2. 2以上の負極板を用いると約800サイクルまで電池の充放電サイクルが延びるのが分る。

【0016】(実施例3) 次に試験1で用いた実施例とは異なる方法でニッケルの価数が異なる種々の負極板を作り、ニッケルの価数と寿命に達するまでの電池の充放電サイクル数との関係を調べた。まず、市販の水酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ ：ニッケルの価数2. 0]0. 5重量部とナイロン短繊維0. 5重量部と2重量%のポリビニルアルコールのエチレングリコール溶液24重量部と酸化カドミウム75重量部とを混練して活物質ペーストを作った。次に活物質ペースト8. 0gをニッケルパンチングメタルからなる集電体に塗布した後に、これを乾燥して未化成負極板を作った。そして未化成負極板を30重量%の水酸化カリウム溶液中で化成して化成負極板を作った。次に化成負極板の容量に対し、0. 2cm

Aの電流で完全放電したものと、完全放電したものとさらに同じ電流で10分間、30分間、60分間過放電したものを作成した。なお完全放電及び過放電は正極及び負極を逆にして電源に接続するいわゆる強制放電により行った。またここでいう完全放電とは、負極活性物質のカドミウムの容量分を放電し、終止電圧で放電を終了する放電である。完全放電後の過放電により、 $\text{Ni(OH)}_2$ の一部が $\text{NiOOH}$ または $\text{NiO}_2$ になり、10分間過放電によりニッケルの価数は2.3になり、30分間過放電によりニッケルの価数は2.5になり、60分間過放電によりニッケルの価数は3.1になる。そしてニッケルの価数の異なる各電池を試験1と同様の条件で充放電試験を行い、ニッケルの価数と、寿命に達するまでの電池の充放電サイクル数との関係を調べた。図3は、その測定結果を示している。本図より過放電時間しない(ニッケルの価数は2.0)従来の負極板を用いると約400サイクルで電池が寿命に達するのに対して、過放電した負極板を用いると電池のサイクル寿命が延びるのが分る。これは添加したニッケル水酸化物の価数が2.0からより大きい価数へと変化したためである。

【0017】以下、明細書に記載した複数の発明の中でいくつかの発明についてその構成を示す。

【0018】(1) 集電体にペースト式活性物質が充填され、前記ペースト式活性物質にニッケル化合物が添加されてなるアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板において、前記ニッケル化合物には、 $\text{Ni(OH)}_2$ を原料としてニッケルの価数が2.2~3.4になるよう電気化学的に生成された $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{NiOOH}$ と $\text{NiO}_2$ とが混合状態になったニッケル化合物が含まれており、前記ニッケル化合物の前記ペースト式活性物質に対する含有量が0.05~1.0重量%であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板。

【0019】(2) ニッケル化合物が添加された活性物質ペーストを集電体に充填してアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板を製造する方法において、 $\text{Ni(OH)}_2$ 粉末を内部に入れたニッケル繊維からなる袋状ニッケル容器とニッケル板とを、水酸化カリウム水溶液中に浸漬し、前記袋状ニッケル容器を電源の正極に接続し、前記ニッケル板を電源の負極に接続して、前記袋状ニッケル容器中のニッケルの価数が2.2~3.4になるまで放電して、前記ニッケル化合物を作ることを特徴とするアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板の製造方法。

10 【0020】(3)  $\text{Ni(OH)}_2$ が添加された活性物質ペーストを集電体に充填してアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板を製造する方法において、 $\text{Ni(OH)}_2$ が添加された活性物質ペーストを集電体に充填した未化成極板を化成してから強制放電による完全放電を行い、ニッケルの価数が2.2~3.4になるまで、前記強制放電と同じ電流値で強制放電による過放電を行うことを特徴とするアルカリ蓄電池用ペースト式カドミウム負極板の製造方法。

【0021】

20 【発明の効果】本発明によれば、 $\text{Ni(OH)}_2$ を原料としてニッケルの価数が2.2~3.4になるように電気化学的に生成されたものをニッケル化合物として用いるので、ニッケル化合物をペースト式活性物質に少量添加すると、電池の充放電サイクル寿命を延ばすことができる。

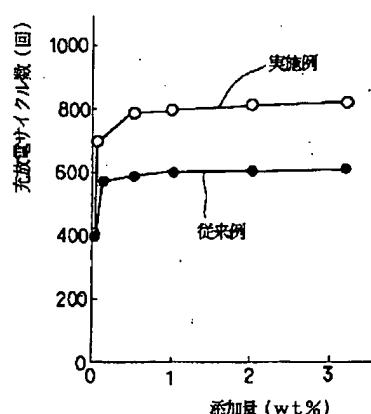
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 試験に用いた電池のニッケル化合物の含有量と、寿命に達するまでの充放電サイクル数との関係を示す図である。

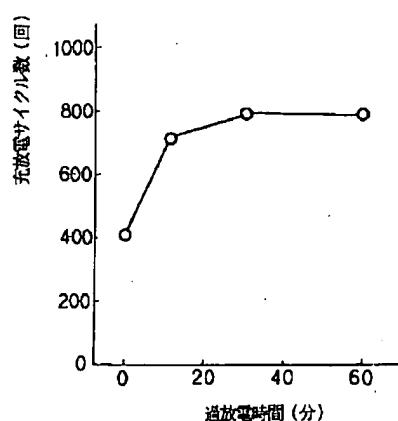
30 【図2】 負極板に含有するニッケル化合物のニッケルの価数と寿命に達するまでの電池の充放電サイクル数との関係を示す図である。

【図3】 電池の化成後の過放電時間と、寿命に達するまでの充放電サイクル数との関係を示す図である。

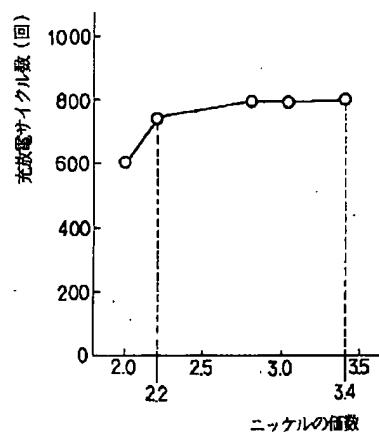
【図1】



【図3】



【図2】



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It sets to the paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries with which a paste formula active material comes to add a nickel compound, and is nickel (OH)<sub>2</sub> in the aforementioned nickel compound. Paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries characterized by containing the nickel compound electrochemically generated so that it might consider as a raw material and the valence of nickel might be set to 2.2-3.4.

[Claim 2] The aforementioned nickel compound is NiOOH and NiO<sub>2</sub>. Paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries according to claim 1 characterized by including at least one.

[Claim 3] The paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries according to claim 2 characterized by the content to the aforementioned paste formula active material of the aforementioned nickel compound being 0.05 - 1.0 % of the weight.

[Claim 4] nickel (OH)<sub>2</sub> the method of filling up a charge collector with the added active material paste, and manufacturing the paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries -- setting -- nickel (OH)<sub>2</sub> the charge collector was filled up with the added active material paste -- un--- formation -- the manufacture method of the paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries characterized by to carry out an overdischarge until the valence of nickel is set to 2.2-3.4, after degassing a plate

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] The paste formula cadmium negative-electrode board used for an alkaline battery fills up with and makes an active material paste to charge collectors, such as a nickel punching metal. When charge and discharge were repeated to the alkaline battery using this kind of negative-electrode board, there was a problem that the cadmium which is an active material condensed and service capacity fell compared with a sintering formula alkaline battery. Then, adding the nickel hydroxide which has a specific particle diameter with the preliminary charge matter which consists of cadmium during an active material paste as shown in JP,2-189863,A was proposed. If nickel hydroxide is added during an active material paste, even if it can suppress condensation of cadmium and will repeat charge and discharge on a cell, it can prevent service capacity falling.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, even if it added the nickel hydroxide which has a specific particle diameter in this way during the active material paste, compared with the sintering formula alkaline battery which there is a limitation in preventing the fall of the service capacity by the repeat of charge and discharge, and fills up the charge collector of a sintered compact with an active material, the fall of service capacity was large.

[0004] The purpose of this invention is to offer the long paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries of a charge-and-discharge cycle life.

[0005] Other purposes of this invention are to offer the method of manufacturing easily the long paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries of a charge-and-discharge cycle life.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention is aimed at the paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries with which a paste formula active material comes to add a nickel compound. At this invention, a nickel compound is nickel (OH)2. The nickel compound electrochemically generated so that it might consider as a raw material and the valence of nickel might be set to 2.2-3.4 is included. In addition, a "paste formula active material" here is an active material formed using an active material paste. Specifically, a charge collector is filled up with an active material paste, and digestion, dryness, etc. are given and formed in this active material paste. Moreover, with "what was generated" electrochemically, a chemical reaction is produced with electrical energy and it generates. Moreover, \*\*\*\*\* which divided the integrated value of the valence of the nickel of each nickel compound molecule which constitutes a nickel compound by the number of molecularity with the "valence of nickel" here. The valence of nickel the nickel compound of 2.2-3.4 That from which nickel (OH)2 (valence 2.0 of nickel) and NiOOH (valence 3.0 of nickel) would be in the mixed state, That from which nickel (OH)2 (valence 2.0 of nickel), NiOOH (valence 3.0 of nickel), and NiO2 (valence 4.0 of nickel) would be in the mixed state, Or NiOOH (valence 3.0 of nickel) and NiO2 (valence 4.0 of nickel) will be in the mixed state. When the valence of the nickel of a nickel compound is set to 2.2 when the nickel compound is the mixed state at a rate of the molecularity of nickel (OH)2 (valence 2.0 of nickel), and NiOOH (valence 3.0 of nickel)8:2, and NiOOH (valence 3.0 of nickel) and NiO2 (valence 4.0 of nickel) have become [ the nickel compound ] the mixed state at a rate of the molecularity of 6:4, it is thought that the valence of the nickel of a nickel compound is set to 3.4. The oxidation reduction titration of KMnO4 can perform measurement of the valence of the nickel of a nickel compound easily.

[0007] As for the content to the paste formula active material of a nickel compound, it is desirable to consider as 0.05 - 1.0 % of the weight. If a content is less than 0.05 % of the weight, a charge-and-discharge cycle life cannot fully be prolonged. Moreover, if a content exceeds 1.0 % of the weight, an active material content will fall and the service capacity of a cell will fall.

[0008] In order to manufacture simply this kind of paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries, it is nickel (OH)<sub>2</sub> first. The sheep Chemicals plate which filled up the charge collector with the added active material paste is degassed. And an overdischarge is carried out so that the valence of nickel may be set to 2.2-3.4. If it does in this way, since the valence of nickel can form a predetermined nickel compound into an active material in the manufacturing process of a negative-electrode board beforehand, without manufacturing the nickel compound of 2.2-3.4, a negative-electrode board can be manufactured easily.

[0009]

[Function] Like this invention, it is nickel (OH)<sub>2</sub>. Little addition and the charge-and-discharge cycle life of a cell can be prolonged for the nickel compound electrochemically generated so that it might consider as a raw material and the average valence of nickel might be set to 2.2-3.4 to a paste formula active material. Although this reason is not solved clearly, it is thought that that specific surface area reaches [ the average valence of nickel / the valence of nickel ] several times with a bird clapper compared with the nickel hydroxide [nickel (OH)<sub>2</sub>] of 2.0, and reaction gestalten with the alkali electrolytic solution or cadmium differ has contributed the nickel compound of 2.2-3.4 to extension of a life.

[0010]

[Example]

(Example 1) The alkaline battery was made using the negative-electrode board of this example with which the contents to the paste formula active material of a nickel compound differ, and the conventional negative-electrode board, and the relation with the number of charge-and-discharge cycles until it reaches the content and life of a nickel compound of each cell was investigated.

[0011] The negative-electrode board of this example was manufactured as follows. First, commercial nickel hydroxide [nickel<sub>2</sub> (OH)<sub>2</sub>] was put into the saccate nickel container which knit nickel fiber and made valence 2.0 of nickel. Next, this saccate nickel container and the nickel board were immersed into 30-% of the weight potassium-hydroxide solution. And the saccate nickel container was connected to the positive electrode of a power supply, it connected with the negative electrode of a power supply, and the nickel board was energized. The amount of energization is an amount which serves as 5.8Ah(s) per 100g. Thereby, it is nickel<sub>2</sub> in a saccate nickel container (OH). It is nickel (OH)<sub>2</sub> so that a part may be set to NiOOH (valence 3.0 of nickel) and the average valence of nickel may be set to 2.2. After NiOOH made the nickel compound which would be in the mixed state and picked out this nickel compound from the saccate nickel container, it rinsed and dried. And a nickel compound, the nylon staple-fiber 0.5 weight section, the ethylene glycol solution 24 weight section of 2% of the weight of polyvinyl alcohol, and the cadmium oxide were kneaded, and the active material paste was made so that it might differ in the range whose addition to the paste formula active material of this nickel compound is 0 - 3.0 % of the weight. In addition, the addition of mixture was adjusted by adjusting the amount of a cadmium oxide. Next, after applying active material paste 8.0g to the charge collector which consists of a nickel punching metal, this was dried and the sheep Chemicals negative-electrode board was made. And the negative-electrode board of various this examples with which a sheep Chemicals negative-electrode board is charged by the well-known method, and the contents of a nickel compound differ was completed.

[0012] the negative-electrode board of the various conventional examples with which the contents of a nickel compound differ -- nickel (OH)<sub>2</sub> instead of [ of the nickel compound of the mixed state with NiOOH ] -- nickel (OH)<sub>2</sub> of the nickel valence 2.0 of 16 micrometers of commercial mean particle diameters It used and others were made like the example.

[0013] Next, the well-known sintering formula nickel positive-electrode board was wound for each above-mentioned negative-electrode board through nylon separator, respectively, the winding formula group of electrode was made, and the sealed type alkaline battery of AA form was made combining the electrolytic solution which consists of this winding formula group of electrode and 30% of the weight of a potassium hydroxide.

[0014] And it is 1cmA to each cell. After charging for 90 minutes, the charge and discharge which discharge by 1cmA to final-voltage 1.0V were repeated, the number of cycles until it becomes 70% of initial capacity (the number of charge-and-discharge cycles until it reaches a life) was measured, and the relation between the addition of the nickel compound of the cell using the negative-electrode board of this example and the cell using the negative-electrode board of the conventional example and the number of charge-and-discharge cycles until it reaches a life was investigated.

Drawing 1 shows the measurement result. if the negative-electrode board (valence 2.2 of nickel) of this example is used to a cell reaching a life in about 600 cycles if the negative-electrode board (valence 2.0 of nickel) of the conventional example is used from this view, the addition of a nickel compound can cover the expenses [ % of the weight / 0.05 ] of an effect, and when the content of a nickel compound becomes 0.5% of the weight, what can prolong the life of a cell up to about 800 cycles is known

[0015] (Example 2) Next, the resistance welding time was changed, various nickel compounds were made so that the valence of nickel might be set to 2.2, 2.8, 3.0, and 3.4, and others made the various negative-electrode boards with which the valences of nickel differ like the above-mentioned example, and made the cell, using this negative-electrode

board respectively. In addition, the addition to the paste formula active material of a nickel compound was made into 0.5 % of the weight. And the same charge and discharge as examination 1 were repeated on the cell, and the relation with the number of charge-and-discharge cycles of a cell until it reaches the valence and life of nickel was investigated. The cell by which the valence of nickel used the negative-electrode board (negative-electrode board of the conventional example) of 2.0 also combines drawing 2 , and the measurement result is shown. To a cell reaching a life in about 600 cycles, if the valence of nickel uses the negative-electrode board of the conventional example of 2.0 from this view, when the valence of nickel uses 2.2 or more negative-electrode boards, it turns out that the charge-and-discharge cycle of a cell is prolonged up to about 800 cycles.

[0016] (Example 3) The various negative-electrode boards from which the valence of nickel differs by different method from the example used by the examination 1 next were made, and the relation with the number of charge-and-discharge cycles of a cell until it reaches the valence and life of nickel was investigated. First, commercial nickel hydroxide [nickel2 (OH) : The valence 2.0]0.5 weight section and the nylon staple-fiber 0.5 weight section of nickel, the ethylene glycol solution 24 weight section of 2% of the weight of polyvinyl alcohol, and the cadmium-oxide 75 weight section were kneaded, and the active material paste was made. Next, after applying active material paste 8.0g to the charge collector which consists of a nickel punching metal, this was dried and the sheep Chemicals negative-electrode board was made. And the sheep Chemicals negative-electrode board was degassed in 30% of the weight of a potassium hydroxide solution, and the Chemicals negative-electrode board was made. Next, it is 0.2cmA to the capacity of the Chemicals negative-electrode board. What carried out [ which should full-electric-discharge-carry out full electric discharge with current ] the overdischarge of the thing for 60 minutes for 30 minutes for 10 minutes with the still more nearly same current was created. In addition, the so-called compulsive electric discharge which makes a positive electrode and a negative electrode reverse, and is connected to a power supply performed full electric discharge and the overdischarge. Moreover, full electric discharge here is electric discharge which discharges the capacitive component of the cadmium of a negative-electrode active material, and ends electric discharge by final voltage. By the overdischarge after full electric discharge, it is nickel (OH)2. A part is NiOOH or NiO2. It becomes, the valence of nickel is set to 2.3 by the overdischarge for 10 minutes, the valence of nickel is set to 2.5 by the overdischarge for 30 minutes, and the valence of nickel is set to 3.1 by the overdischarge for 60 minutes. And the relation with the number of charge-and-discharge cycles of a cell until it performs a charge and discharge test on the same conditions as examination 1 and reaches the valence of nickel and a life in each cell by which the valences of nickel differ was investigated. Drawing 3 shows the measurement result. When the negative-electrode board which carried out the overdischarge is used to a cell reaching a life in about 400 cycles if the conventional (the valence of nickel is 2.0) negative-electrode board which does not carry out overdischarge time from this view is used, it turns out that the cycle life of a cell is prolonged. This is because the valence of the added nickel hydroxide changed from 2.0 to the larger valence.

[0017] Hereafter, the composition is shown about invention of some [ the inside of two or more invention indicated on the specifications ].

[0018] (1) In the paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries with which a charge collector is filled up with a paste formula active material, and the aforementioned paste formula active material comes to add a nickel compound In the aforementioned nickel compound, it is nickel (OH)2. nickel2 electrochemically generated so that it might consider as a raw material and the valence of nickel might be set to 2.2-3.4 (OH) NiOOH and NiO2 The nickel compound which would be in the mixed state is contained. The paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries characterized by the content to the aforementioned paste formula active material of the aforementioned nickel compound being 0.05 - 1.0 % of the weight.

[0019] (2) In the method of filling up a charge collector with the active material paste with which the nickel compound was added, and manufacturing the paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries nickel2 (OH) The saccate nickel container and nickel board which consist of nickel fiber which put powder into the interior are immersed into potassium-hydroxide solution, connect the aforementioned saccate nickel container to the positive electrode of a power supply, and the aforementioned nickel board is connected to the negative electrode of a power supply. The manufacture method of the paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries characterized by discharging until the valence of the nickel in the aforementioned saccate nickel container is set to 2.2-3.4, and making the aforementioned nickel compound.

[0020] (3) nickel2 (OH) In the method of filling up a charge collector with the added active material paste, and manufacturing the paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries nickel2 (OH) Until it performs full electric discharge by compulsive electric discharge and the valence of nickel is set to 2.2-3.4, after degassing the sheep Chemicals plate which filled up the charge collector with the added active material paste The manufacture method of the paste formula cadmium negative-electrode board for alkaline batteries characterized by performing the overdischarge by compulsive electric discharge by the same current value as the aforementioned

forcible electric discharge.

[0021]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is nickel (OH)<sub>2</sub>. Since what was generated electrochemically is used as a nickel compound so that it may consider as a raw material and the valence of nickel may be set to 2.2-3.4, if little addition of the nickel compound is carried out at a paste formula active material, the charge-and-discharge cycle life of a cell can be prolonged.

---

[Translation done.]

PAT-NO: JP408203508A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08203508 A

TITLE: PASTE TYPE CADMIUM NEGATIVE ELECTRODE PLATE FOR  
ALKALINE  
STORAGE BATTERY AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: August 9, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OGURA, TAKAO

KONUKI, TOSHIAKI

INAMURA, HIROYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD N/A

APPL-NO: JP07011138

APPL-DATE: January 27, 1995

2.3 Valence

INT-CL (IPC): H01M004/24, H01M004/26

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a paste type cadmium negative electrode for alkaline storage battery in which the charge and discharge cycle life is extended.

CONSTITUTION: A non-converted electrode in which an active material paste having  $\text{Ni(OH)}_2$  added thereto is filled in a current collector is chemically converted followed by perfect discharge, and it is then further over-discharged. The  $\text{Ni(OH)}_2$  is changed into a nickel compound containing  $\text{NiOOH}$  and  $\text{NiO}$  by the over discharge, and the valence of

Neg<sup>+</sup>

nickel in the nickel compound is set to 2.2-3.4.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO